

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-297118

(P2000-297118A)

(43)公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード*(参考)

C 0 8 F 30/06

C 0 8 F 30/06

4 H 0 1 1

A 0 1 N 55/08

A 0 1 N 55/08

4 H 0 4 8

C 0 7 F 5/02

C 0 7 F 5/02

D 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21)出願番号

特願平11-105795

(22)出願日

平成11年4月13日 (1999. 4. 13)

(71)出願人 000242002

北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号

(72)発明者 中 村 俊 基

神奈川県厚木市戸田501-1番地 クレスト大貫201

(72)発明者 番 能 忠

神奈川県平塚市出縄217-26

(72)発明者 梅 野 正 行

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎521-3

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系

(共) 重合体とその製造方法、およびこれらの用途

(57)【要約】 (修正有)

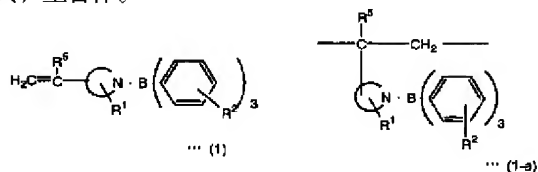


はNを1～3個含む5または6員環状アミンを示す。)

【課題】環境毒性が少なく、水中防汚効果が高く長期に持続し、ヒドロ虫類、オベリア類などの腔腸動物、フジツボ、ムラサキガイ、カキ、セルアラなどの貝類、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類などの付着に防汚性に優れ、安価に製造可能なトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物とその(共)重合体を提供する。

【解決手段】一般式1のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、または一般式1-aの1種以上の構成単位を含むトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系

(共) 重合体。



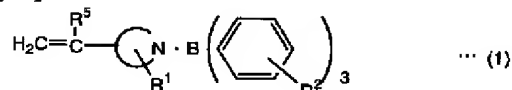
(R¹ と R² は同一でも異なってもよく、水素、低級アルキル基または低級アルケニル基、R⁵ は水素または低級アルキル基、

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物。

【化1】



(式(1)中、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても、異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級

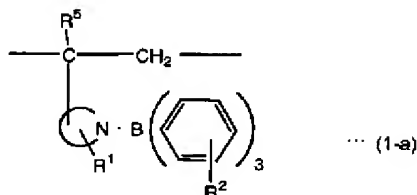
【化2】



は、窒素原子を1～3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。)

【請求項2】 下記一般式(1-a)で表される少なくとも1種のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物構成単位を含むトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体。

【化3】



(式(1-a)中、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても、異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級

【化4】



は、窒素原子を1～3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。 R^5 は、水素原子または低級アルキル基を示す。)

【請求項3】 さらに、下記一般式(1-b)で表される(メタ)アクリル酸エステル系構成単位を含むことを特徴とする請求項2に記載のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体。

【化5】

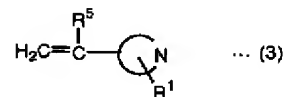


(式中、 R^3 および R^6 は互いに同一であっても異なってもよく水素原子または低級アルキル基を示し、 R^4 は直鎖状であっても分岐を有してもよい炭素数1～18のアルキル基を示す。)

2

【請求項4】 下記式(3)で表されるビニル基を有するヘテロ環状アミン化合物と、ラジカル重合性二重結合を有する不飽和単量体とを共重合させたのち、得られた共重合体とトリアリールボラン類とを反応させることを特徴とするトリアリールボラン-ヘテロ環系共重合体の製造方法。

【化6】



(式(3)中、 R^1 は、水素原子、低級アルキル基、または低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級アルキル基を示す。上記式中、

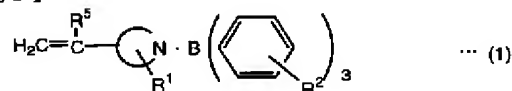
【化7】



は、窒素原子を1～3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。)

【請求項5】 下記一般式(1)で示されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物と、ラジカル重合性二重結合を有する不飽和単量体とを共重合させることを特徴とするトリアリールボラン-ヘテロ環系共重合体の製造方法。

【化8】



(式(1)中、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても、異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級

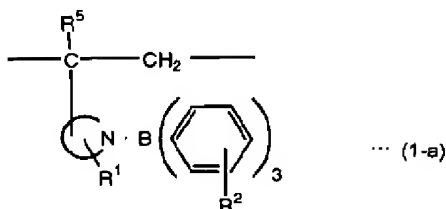
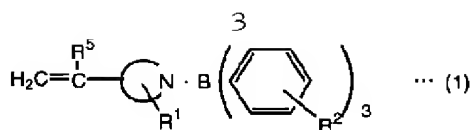
【化9】



は、窒素原子を1～3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。)

【請求項6】 下記一般式(1)で示されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、または下記一般式(1-a)で表される少なくとも1種のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物構成単位を含むトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体、を有効成分として含有することを特徴とする水中防汚剤。

【化10】



(式(1)中、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても、異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級アルキル基を示す。上記式中、

【化11】



は、窒素原子を1～3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。)

【請求項7】上記水中防汚剤が、水中有害生物防除剤、水中防汚塗料または漁網処理剤の何れかである請求項6に記載の防汚剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体およびこれらを有効成分とする水中防汚剤に関する。さらに詳しくは、遠洋航海船舶および漁船の船底防汚、導水管、海中構造物等、養殖および定置用の漁網、浮き子、ロープなどの漁網付属具等に水棲生物が付着するのを防止しうる新規化合物、該化合物を用いた(共)重合体、およびこれらを有効成分とする水中防汚剤に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】航海船舶や漁船の船底に水棲生物が付着・繁殖すると、船全体の表面粗度が大きくなり、船舶の運航速度、燃費、および寿命が低下したり、しかも美観を損なわれてしまうという問題があった。また水路等の海中構造物などの表面に水棲生物が付着しても、海水などの流通を阻害してしまうという問題があった。さらに、漁網、漁網付属具などに水棲生物が付着すると、漁網に眼詰まりが生じたり、重量の増大、漁網および漁網付属具の破損、養殖魚類の死滅などの原因となり、漁業作業効率の低下を招く等の問題が生じることがあった。

【0003】このため、従来、遠洋航海船舶および漁船の船底、導水管、海中構造物、漁網、漁網付属具などへの水棲物の付着防止策が採られており、このうち重金属系の有機錫化合物、特に有機錫ポリマーは卓越した防汚性を有し、かつ安価であることから、近年まで防汚剤と

して広く使用されてきた。このような有機錫ポリマーとしては、具体的にはトリブチル錫メタクリレートとメチルメタクリレートなどとの共重合体と、亜酸化銅(Cu_2O)とを含有する錫ポリマー型防汚塗料が使用されていた。

【0004】しかしながら、有機錫化合物は環境毒性が強く、海洋汚染や奇形魚類発生の原因となったり、また、生体内に蓄積する傾向があるという問題があり、現在では指定化学物質として、国内では特殊な場面を除いてその使用が禁止されている。このような観点から、近年では、非重金属系で環境毒性の少ない水中防汚剤の開発が望まれるようになってきており、これまで種々の提案がなされてきたが防汚効果と環境毒性および経済性の点で必ずしも満足しうる水中防汚剤は、これまでのところ得られていない。

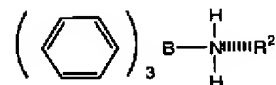
【0005】そこで、本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、特定のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、該化合物の単独重合体、または該化合物と他のラジカル重合性モノマーとを共重合させてなる共重合体(これらポリマーをまとめて(共)重合体とも言う。)は、何れも防汚性、環境安全性に優れ、さらに安価に製造可能であり経済性にも優れることなどを見出して本発明を完成するに至った。

【0006】なお、有機ホウ素化合物が生理活性効果を有することは以前から知られており、また、防汚剤として、いくつかの有機ホウ素化合物を利用することが提案されている。たとえば、米国特許第3211679号明細書には、トリフェニルホウ素アミン系化合物を船底防汚剤用に使用できることが記載されており、このアミン成分として、アルキルアミン、および置換ピリジンなどが例示されている。

【0007】また、特開平8-295608号公報には、下記的一般式で示される化合物を含む漁網防汚剤が開示されている。

【0008】

【化12】

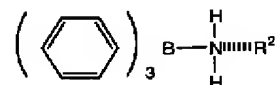


【0009】(式中、 R^2 は炭素数3から30までのアルキル基を示す。)

また、特開平8-295609号公報には、下記の化合物と有機溶剤とからなる漁網防汚剤が開示されている。

【0010】

【化13】



【0011】(式中、 R^2 はオクタデシル基を示す。)

また、特開平10-182322号公報には、トリフェニルボラ

10

20

30

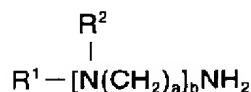
40

50

ン又はその水酸化アルカリ金属付加物と、下記の一般式で表される高級脂肪族ポリアミン又はそれらの塩を防汚有効成分として含有する海生付着生物防汚剤が開示されている。

【0012】

【化14】



【0013】(式中、 R^1 は β -ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数8~28の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、又は炭素数8~28の飽和もしくは不飽和のアルコキシ低級アルキル基、 R^2 は水素原子、または $-(CH_2)_aNH_2$ (a は1~6の整数、 b は1~4の整数)を示す。)

また、特開平10-182323号公報には、トリフェニルボラン又はその水酸化アルカリ金属付加物と、高級脂肪族第二又は第三アミンまたはそれらの塩を防汚有効成分として含有する海生付着生物防汚剤が開示されている。

【0014】

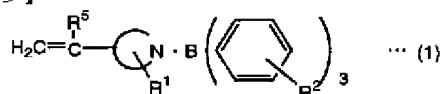
【発明の目的】本発明は、非重金属系であって環境毒性が少なく、水中防汚効果が高く長期間にわたり防汚効果を持続し、ヒドロ虫類やオベリア類に対しても防汚性に、しかも安価に製造することが可能なトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体およびこれらを有効成分とする水中防汚剤を提供することを目的としている。

【0015】

【発明の概要】本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0016】

【化15】



【0017】(式(1)中、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても、異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級アルキル基を示す。上記式中、

【0018】

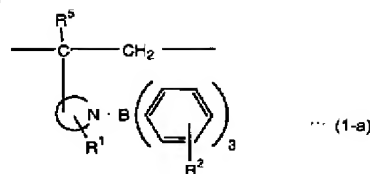
【化16】



【0019】は、窒素原子を1~3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。)本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体は、下記一般式(1-a)で表される少なくとも1種のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物構成単位を含む重合体である。

【0020】

【化17】



【0021】(式(1-a)中、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても、異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級アルキル基を示す。上記式中、

【0022】

【化18】

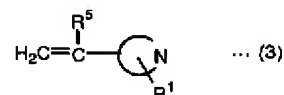


【0023】は、式(1)と同様に、窒素原子を1~3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。)

本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系共重合体の製造方法は、下記式(3)で表されるビニル基を有するヘテロ環状アミン化合物と、ラジカル重合性二重結合を有する不飽和単量体とを共重合させたのち、得られた共重合体とトリアリールボラン類とを反応させることを特徴とするものである。

【0024】

【化19】



【0025】(式(3)中、 R^1 は、水素原子、低級アルキル基、または低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級アルキル基を示す。上記式中、

【0026】

【化20】



【0027】は、式(1)と同様に、窒素原子を1~3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。)

また、本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系共重合体の製造方法は、上記一般式(1)で示されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物と、ラジカル重合性二重結合を有する不飽和単量体とを共重合させることを特徴としている。

【0028】本発明に係る水中防汚剤は、上記一般式(1)で示されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、または上記一般式(1-a)で表される少なくとも1種のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物構成単位を含むトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体、を有効成分として含有することを特徴と

している。

【0029】このような水中防汚剤は、水中有害生物防除剤、水中防汚塗料または漁網処理剤として有用である。

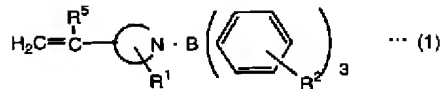
【0030】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体およびこれらを有効成分とする水中防汚剤について具体的に説明する。なお、本明細書では、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体には、1種類のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物の単独重合体、1種以上のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物と他の共重合性モノマーとの共重合体も含む。

【0031】「トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物および防汚剤」本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物は、下記式(1)で示される。

【0032】

【化21】



【0033】式(1)中、 R^1 、 R^2 は水素原子または低級アルキル基、低級アルケニル基を示し、これらは互いに同一でも異なってもよい。 R^5 は、水素原子または低級アルキル基を示す。

【0034】

【化22】



【0035】また、式(1)中、は、窒素原子を1~3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。上記低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でも良く、炭素数1~10のものが挙げられ、防汚性の点で炭素数1~4の低級アルキル基が好ましい。このようなアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基などが挙げられ、これらのうちでは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが特に好ましい。

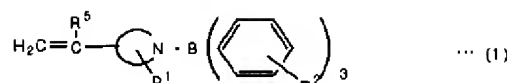
【0036】低級アルケニル基としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基などが好ましい。上記窒素原子を1~3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミン類としては、ピリジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジンなどが好ましい。

【0037】このような本発明の一般式(1)で表されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物のうち、特に防汚剤として有用な化合物の具体例を以下に示す。なお、本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物は、下記例に限定されるものではない。また、表中の化合物番号は後述する実施例および試験例でも参照される。

【0038】

【表1】

表1



No.	C _N	R ¹	R ²	物性	備考
1	4-ビニルピリジン	H	H	融点205~208℃	実施例1
2	4-ビニルピリジン	H	4-Me	融点206~210℃	
3	4-ビニルピリジン	H	4-ビニル		
4	4-ビニルピリジン	2-Me	H		
5	4-ビニルピリジン	3-Me	H		
6	2-ビニルピリジン	H	H	融点113~116℃	
7	2-ビニルピリジン	H	4-Me		
8	2-ビニルピリジン	H	4-ビニル		
9	2-ビニルピリジン	4-Me	H		
10	2-ビニルピリジン	5-Me	H		
11	1-ビニルイミダゾール	H	H	融点162~165℃	実施例2
12	1-ビニルイミダゾール	H	4-Me		
13	1-ビニルイミダゾール	H	4-ビニル		
14	1-ビニルイミダゾール	2-Me	H		
15	1-ビニルイミダゾール	4-Me	H		
16	1-ビニル-1,2,4-トリアゾール	H	H		
17	1-ビニル-1,2,4-トリアゾール	H	4-Me		
18	1-ビニル-1,2,4-トリアゾール	H	4-ビニル		
19	1-ビニル-1,2,4-トリアゾール	3-Me	H		
20	1-ビニル-1,2,4-トリアゾール	5-Me	H		
21	5-ビニルピリミジン	H	H		
22	5-ビニルピリミジン	H	4-Me		
23	5-ビニルピリミジン	H	4-ビニル		
24	5-ビニルピリミジン	2-Me	H		
25	5-ビニルピリミジン	2-Me	H		
26	2-ビニルピラジン	H	H		
27	2-ビニルピラジン	H	4-Me		
28	2-ビニルピラジン	H	4-ビニル		
29	2-ビニルピラジン	4-Me	H		
30	2-ビニルピラジン	6-Me	H		

(表中、Meはメチル基、4-Meは4-メチル基を示す。また、これらの化合物は、R⁵が水素原子である。)

【0039】表1に示されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物(1)は、ヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキガイ、カキ、セルプラなどの貝類、および、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類、またはその他の生物の付着に対して優れた防汚効果を示す。

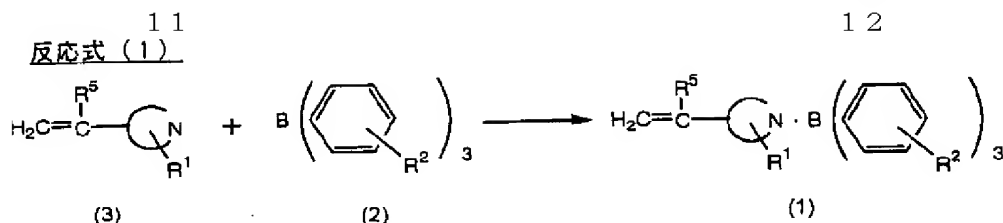
【0040】さらに、これらのトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物はキシレンなどの芳香族系溶媒、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、その他酢酸エチルなどのエステル系溶媒に溶解するため溶液状の製剤として取り扱い可能でありまた、長時間の保存時においても相分離などが生ぜず安定であり、該トリアリー*

*ルボラン-ヘテロ環状アミン化合物を含有する水中有害生物防除剤、水中防汚塗料、漁網処理剤に代表される水中防汚剤は、塗布(塗装)・含浸作業性に著しく優れている。

【0041】[トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物の製造]このようなトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物は、下記の反応式に示すように、一般式(2)で示されるトリアリールボラン類と、一般式(3)のアミン類(ビニル基をもつ窒素原子を含む複素環)とを反応させることにより製造できる。

【0042】

【化23】



【0043】(上記反応式中、 R^1 、 R^2 および R^5 は前記と同じ意味である。)

より具体的には、上記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物は、たとえば、トリアリールボラン類と、
10 ビニル基をもつ窒素原子を含む複素環アミン類とを、酸素を十分に排除して、有機溶媒に溶解して、窒素などの不活性ガスの存在下に10～60℃の温度で30分～2日間混合攪拌することにより製造することができる。

【0044】トリアリールボラン類は、従来より公知の化合物であり、たとえば、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化合物と三倍量の置換フェニルリチウム試薬もしくは置換フェニルグリニヤール試薬の反応などで得られる。また、ヘテロ環状アミン類も公知の化合物である。
20 上記トリアリールボラン類として、具体的には、トリフェニルボラン、トリ4-メチルフェニルボラン、トリ3-メチルフェニルボラン、トリ2-メチルフェニルボラン、トリ4-エチルフェニルボラン、トリ3-エチルフェニルボラン、トリ2-エチルフェニルボラン、トリ4-n-プロピルフェニルボラン、トリ3-n-プロピルフェニルボラン、トリ2-n-プロピルフェニルボラン、トリ4-i-プロピルフェニルボラン、トリ3-i-プロピルフェニルボラン、トリ2-i-プロピルフェニルボランなどが挙げられる。

【0045】また、上記ヘテロ環状アミン類として、具体的には、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビ
30 ニルピリジン、1-ビニルイミダゾール、2-ビニルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール、5-ビニルイミダゾール、1-ビニルピラゾール、3-ビニルピラゾール、4-ビニルピラゾール、1-ビニルトリアゾール、2-ビニルピリミジン、4-ビニルピリミジン、5-ビニルピリミジン、2-ビニルピラジン、3-ビニルピリダジン、4-ビニルピリダジン、2-ビニルトリアジンなどが挙げられる。

【0046】また、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなどのケトン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トル
40 エン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で使用してもよく、また、2種類以上併用してもよい。

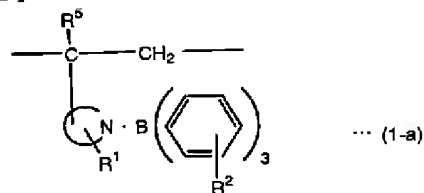
【0047】上記反応により生成したトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物は、結晶として溶媒中に析出した場合にはそれを分別することもできるが、通常は溶媒を留去して濃縮した後、結晶を分別し、水洗して無
* 50

* 機塩を除去し、乾燥すると上記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物が得られる。こうして得られたトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物は、必要に応じてさらにメタノール、エタノール、クロロホルム、ジメチルホルムアミドなどの溶媒で再結晶化して更に精製することができる。

【0048】[トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体]本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体は、下記一般式(1-a)で表される少なくとも1種のトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物構成単位を含むものである。

【0049】

【化24】



【0050】(式(1-a)中、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても、異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基を示す。 R^5 は、水素原子または低級アルキル基である。また、式(1-a)中、

【0051】

【化25】



【0052】は、窒素原子を1～3個含む5員環または6員環のヘテロ環状アミンを示す。)

このような本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体は、上記式(1)で示される少なくとも1種の化合物、すなわちトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物(1)の単独重合体であってもよく、該トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物と、ラジカル重合性の二重結合を有する他の不飽和単量体との共重合体であってもよい。このうち、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物と、ラジカル重合性の二重結合を有する他の不飽和単量体との共重合体であることが望ましい。なお、上記共重合体は、通常ランダム共重合体である。

【0053】ラジカル重合性の二重結合を有する他の不飽和単量体としては、たとえば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル

酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキエチルエステル、(メタ)アクリル酸ラウリルエステル、(メタ)アクリル酸ステアリルエステルなどの(メタ)アクリル酸エステル；ビニルトルエン、スチレンなどのスチレン系モノマー；無水マレイン酸などのマレイン酸エステル系モノマー；無水イタコン酸などのイタコン酸エステル系モノマー；酢酸ビニル、ビニルピリドン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。

【0054】このうち、本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体の好ましい態様は、上記一般式(1-a)で表されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物構成単位と、下記一般式(1-b)で表される(メタ)アクリル酸エステル系構成単位を含むものである。

【0055】

【化26】



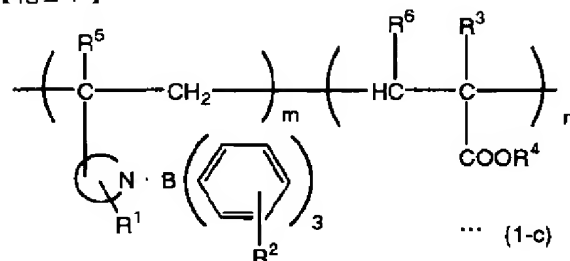
【0056】式中、R³およびR⁶は互いに同一であっても異なってもよく水素原子または低級アルキル基を示し、R⁴は直鎖状であっても分岐を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基を示す。なお、炭素数1～18のアルキル基としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基などが挙げられる。

【0057】このような上記式(1-a)および(1-b)で表さ

れる構成単位を有するトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系共重合体は、下記式(1-c)で表される。

【0058】

【化27】



【0059】式中、R¹およびR²は前記と同じ意味であり、R⁴は、前記と同様に分岐を有していてもよい炭素数1～18、好ましくは2～12のアルキル基を示す。またR³、R⁵およびR⁶は、互いに同一であっても、異なってもよく水素原子または低級アルキル基を示す。m、nは1以上の整数、好ましくは10～500の整数を示す。

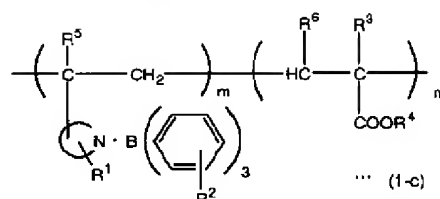
【0060】なお、上記共重合体は、通常ランダム共重合体である。

このような上記式(1-a)および(1-b)で表される構成単位を有するトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系共重合体としては、下記表2に示される共重合体が例示される。なお、本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体は、下記の例に限定されるものではない。

【0061】

【表2】

表2



No.	C_N	R^1	R^2	R^3	R^4	備考
31	4-ビニルピリジン	H	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	実施例3
32	4-ビニルピリジン	H	4-Me	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
33	4-ビニルピリジン	H	4-ビニル	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
34	4-ビニルピリジン	2-Me	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
35	4-ビニルピリジン	3-Me	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
36	2-ビニルピリジン	H	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
37	2-ビニルピリジン	H	4-Me	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
38	2-ビニルピリジン	H	4-ビニル	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
39	2-ビニルピリジン	4-Me	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
40	2-ビニルピリジン	5-Me	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
41	1-ビニルイミダゾール	H	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
42	1-ビニルイミダゾール	H	4-Me	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
43	1-ビニルイミダゾール	H	4-ビニル	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
44	1-ビニルイミダゾール	2-Me	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
45	1-ビニルイミダゾール	4-Me	H	Me	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
46	4-ビニルピリジン	H	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
47	4-ビニルピリジン	H	4-Me	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
48	4-ビニルピリジン	H	4-ビニル	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
49	4-ビニルピリジン	3-Me	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
50	4-ビニルピリジン	5-Me	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
51	2-ビニルピリジン	H	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
52	2-ビニルピリジン	H	4-Me	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
53	2-ビニルピリジン	H	4-ビニル	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
54	2-ビニルピリジン	4-Me	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
55	2-ビニルピリジン	5-Me	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
56	1-ビニルイミダゾール	H	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
57	1-ビニルイミダゾール	H	4-Me	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
58	1-ビニルイミダゾール	H	4-ビニル	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
59	1-ビニルイミダゾール	4-Me	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	
60	1-ビニルイミダゾール	6-Me	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	

これらの共重合物における R^5 および R^6 は、いずれも水素原子である。

【0062】このようなトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系共重合体において、上記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物構成単位(1-a)と、(メタ)アクリル酸エステル系化合物構成単位(1-b)とは、そのモル比 $[(1-a)/(1-b)]$ が通常、 $1/10 \sim 10/1$ 好ましくは、 $1/5 \sim 5/1$ となるような量で含まれていることが望ましい。

【0063】以上のような本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体の数平均分子量は、塗膜形成能を有する限り特に限定されるものではない*50

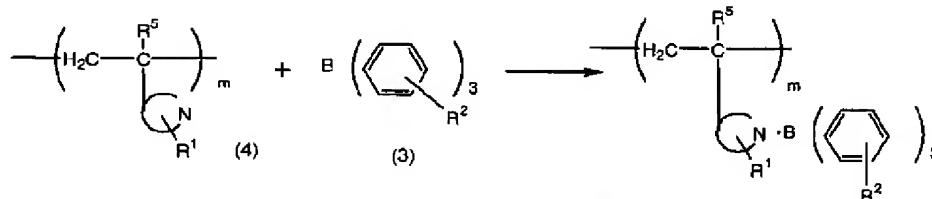
*いが、通常、2000~500000、好ましくは5000~200000である。これらのトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体は、前記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物と同様にヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキガイ、カキ、セルプラなどの貝類、および、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類、またはその他の生物の付着に対して優れた防汚効果を示す。

【0064】さらに、これらのトリアリールボラン-ヘ

17

テロ環状アミン系（共）重合体はキシレンなどの芳香族系溶媒、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、その他酢酸エチルなどのエステル系溶媒に溶解するため溶液状の製剤として取り扱い可能でありまた、長時間の保存時においても相分離等が生ぜず安定であり、該トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系（共）重合体を含む水中有害生物防除剤、水中防汚塗料、漁網処理剤に代表される水中防汚剤は、塗布（塗装）・含浸作業性に著しく優れている。

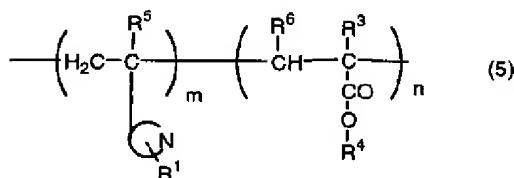
反応式〔2〕



【0067】（反応式中、 R^1 、 R^2 および R^5 は前記と同じ意味である。また、 m は1以上の整数である。）なお、前記ヘテロ環状アミン化合物の重合体（4）は、たとえば、下記式（5）のヘテロ環状アミン化合物と（メタ）アクリル酸エステル化合物との共重合体のように、ビニル基を持つヘテロ環状アミン化合物とラジカル重合性の二重結合を有する他の不飽和単量体（4-a）との共重合体であってもよい。

【0068】

【化29】



【0069】式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ意味であり、 R^4 は、前記と同様に分岐を有していてもよい炭素数1～18、好ましくは2～12のアルキル基を示す。また R^3 、 R^5 および R^6 は、互いに同一であっても、異なってもよく水素原子または低級アルキル基を示す。 m 、 n は1以上の整数、好ましくは10～500の整数を示す。

【0070】上記の反応は、上記トリアリールボラン類（2）とビニル基を持つ窒素原子を含むヘテロ環状アミン1当量に対して上記トリアリールボラン類（2）を0.1～1当量の量で用い、10～60℃の温度で、1～48時間程度、常圧下に混合撹拌すればよい。この反応の際には、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒を用いてもよい。

【0071】このようなビニル基を有するヘテロ環状アミン化合物とラジカル重合性の二重結合を有する他の不

18

*【0065】[トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系（共）重合体の製造]このようなトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系（共）重合体は、下記反応式〔2〕に示すように、式（3）で示されるトリアリールボラン類と、式（4）で表されるヘテロ環状アミン化合物の重合体とを、反応させることにより製造できる。

【0066】

【化28】

※飽和単量体との共重合体は、上記式（1-c）で表されるビニル基を有する含窒素ヘテロ環状化合物と、ラジカル重合性二重結合を有する不飽和単量体（4-a）とを共重合させることによって得ることができる。具体的には、ビニル基を有するヘテロ環状アミン化合物（1-c）と、ラジカル重合性の二重結合を有する他の不飽和単量体（4-a）とを、ビニル基を有するヘテロ環状アミン化合物（1-c）1モルに対し、不飽和単量体（4-a）を0.1～10モルの量で用いて、重合開始剤の存在下に、窒素雰囲気下、有機溶媒中で通常50～120℃、好ましくは60～100℃の温度に加熱することにより得られる。

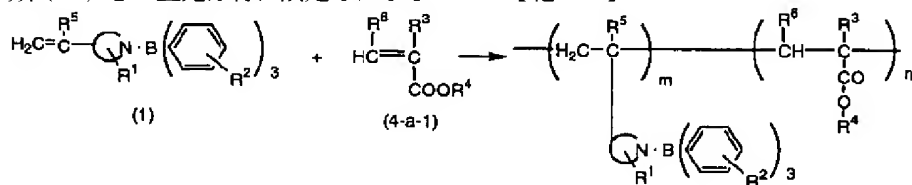
【0072】ラジカル重合性の二重結合を有する不飽和単量体（4-a）としては、たとえば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、（メタ）アクリル酸ラウリルエステル、（メタ）アクリル酸ステアリルエステルなどの（メタ）アクリル酸エステル；ビニルトルエン、スチレンなどのスチレン系モノマー；無水マレイン酸などのマレイン酸エステル系モノマー；無水イタコン酸などのイタコン酸エステル系モノマー；酢酸ビニル、ビニルピリドン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。これらのラジカル重合性の二重結合を有する不飽和単量体は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0073】重合開始剤としては、たとえば、AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの有機過氧化物等が挙げられる。重合開始剤は、ビニル基を有するヘテロ環状アミン化合物（1-c）とラジカル重合性の二重結合を有する不飽和単量体（4-a）との合計100重量部に対して、0.01～10重量部の量で用いればよい。

【0074】有機溶媒としては、たとえばトルエン、キ

シレンなどの芳香族系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが使用可能なものとして挙げられる。これら有機溶媒は、ビニル基を有するヘテロ環状アミン化合物(1-c)とラジカル重合性の二重結合を有する不飽和単量体(4-a)との合計100重量部に対して通常10~1000重量部、好ましくは30~300重量部の量で用いられる。

【0075】こうして得られた得られた共重合体とトリアリールボラン類とを反応させることを特徴とするトリアリールボラン-ヘテロ環系共重合体を製造することができる。なお、本発明において共重合体製造用のラジカル重合性の二重結合を有する不飽和単量体(4-a)と、トリアリールボラン類(2)との量比は特に限定されるも*



【0079】(この反応式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は前記と同じ意味である。但し R^4 は、前記と同様に分岐を有していてもよい炭素数1~18、好ましくは2~12のアルキル基を示す。 m 、 n は1以上の整数、好ましくは10~500の整数を示す。)

上記反応では、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系共重合体は、前記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物(1)と、前記と同様なラジカル重合性の二重結合を有する他の不飽和単量体(4-a)とを、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物1モルに対しラジカル重合性の二重結合を有する他の不飽和単量体(4-a)を0.1~10モルの量で用いて、重合開始剤の存在下に、窒素雰囲気下、有機溶媒中で通常50~120℃、好ましくは60~100℃の温度に加熱することにより得られる。

【0080】重合開始剤は、前記と同様、ビニル基を持つ窒素原子を含むヘテロ環類と他の不飽和単量体との合計100重量部に対して0.01~10重量部の量で用いられればよい。また上記有機溶媒は、ビニル基を持つ窒素原子を含むヘテロ環類と他の不飽和単量体との合計100重量部に対して、通常10~1000重量部、好ましくは30~300重量部の量で用いられる。

【0081】[水中防汚剤]本発明に係る水中防汚剤としては、水中有害生物防除剤、水中防汚塗料、漁網防汚処理剤などが挙げられ、何れも、前記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物および/またはトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体を有効成分として含有している。このような水中防汚剤は、遠洋航海※50

*ののではないが、ラジカル重合性の二重結合を有する不飽和単量体(4-a)に対してトリアリールボラン類(2)が10~90重量%、好ましくは20~80%の範囲であることが望ましい。

【0076】また、本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体は、たとえば上記式(1)で表されるトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物を単独重合することによって得ることもでき、さらには、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物(1)とラジカル重合性の二重結合を有する不飽和単量体とを共重合させることによって得ることもできる。

【0077】ラジカル重合性の二重結合を有する不飽和単量体が(メタ)アクリル酸エステル系モノマー(前記(4-a-1))の場合、反応式は以下のように表される。

【0078】

【化30】

※船舶および漁船の船底防汚、導水管、海中構築物など、養殖および定置用の漁網、浮き子、ロープなどの漁網付属具など水中で使用するものへの水棲生物の付着を防止するのに効果的に用いることができる。

【0082】このような水中防汚剤は、その用途によって大きく異なるが、たとえば水中防汚塗料として用いる場合、上記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物および/またはトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体を、通常10~90重量%、好ましくは20~80重量%の量で含んでいることが望ましい。

【0083】本発明においては水中防汚剤として、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物および/またはそのポリマーをそのまま使用できるが、目的や対象に応じて、塗料、溶液、乳剤またはペレットなどの適当な剤型に常法により製剤化し、そしてその製剤を、船舶、養殖網、定置網、海底油田の掘削機および海底基地、ブイ、発電所の水路の設備、橋梁などの構築物などの水中有害生物の防汚が必要とされる対象物に塗布などの方法で用いてもよい。

【0084】本発明に係る水中防汚剤を、たとえば船舶、漁網などのような常時水と接触する部材に塗布して使用する場合、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物またはトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体を塗料に混和して防汚塗料として製剤化して使用することができ、また上記水中防汚塗料を液剤や乳剤の形態で発電所の水路などに添加してもよい。

【0085】トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物またはその(共)重合体を水中防汚塗料として調製

するには、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物またはその(共)重合体をまず有機溶媒、たとえばn-ブチルアルコールなどのアルコール類、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、ベンゼン、キシレンなどの芳香族溶媒などの有機溶媒に溶解する。このようにして得られたトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物含有溶液またはその(共)重合体溶液に、塗料用の有機溶剤、界面活性剤、塗料用樹脂、可塑剤、顔料およびその他の塗料用補助成分を添加し、均一に混和することにより、防汚塗料を製造することができる。

【0086】本発明の水中防汚剤が塗料である場合、その調製時には一般の防汚塗料と同様、塗膜形成成分として樹脂が用いられる。上記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体は、上記塗膜形成成分としても機能する。上記塗料用樹脂としては、たとえば、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-ビニルイソブチルエーテル共重合体、塩化ゴム系樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、銅アクリレート樹脂、合成ゴム、シリコンゴム、シリコン系樹脂、石油系樹脂、油性樹脂、ロジンエステル系樹脂、ロジン系樹脂、ロジンなどが挙げられる。

【0087】本発明の水中防汚剤には、必要に応じて着色顔料又は着色料、たとえば、チタン白、ベンガラ、カーボン、シアンプール、シアングリーンなど、または体質顔料、たとえばタルク、バリタ、亜鉛華などを配合できる。さらに塗料の粘度を調整するために、水または有機溶剤を配合できる。使用する有機溶剤の種類は、前記の塗料用樹脂およびその他配合すべき各成分を溶解もしくは分散しうるものであればよく、特に限定されるものではない。

【0088】そのような有機溶剤としては、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、エチレングリコール、ベンジルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、クメン、メチルナフタレンなどの芳香族炭化水素類；クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロロエチレン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタンなどのハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、エチレンオキシド、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールアセテートなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリルなどのニトリル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ

チレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；エチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、イソブチルアミンなどのアミン類；n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族または脂環族炭化水素類；石油エーテル、ソルベントナフサなどの工業用ガソリン、およびパラフィン類；灯油、軽油等の石油留分などが挙げられる。

【0089】また本発明の水中防汚剤中には、製剤化に当たって、乳化、分散、湿潤、発泡、拡張の目的で界面活性剤を配合できる。このような界面活性剤としては下記のものが挙げられるが、これらの例示のみに限定されるものではない。

(a) 非イオン型界面活性剤、たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステルなど。

【0090】(b) 陰イオン型界面活性剤、たとえばアルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、アリアルスルホネートなど。

(c) 陽イオン型界面活性剤、たとえばアルキルアミン類として、ラウリルアミン、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど。

【0091】(d) 両性界面活性剤、たとえばベタイン型化合物の硫酸エステルなど。

また、前記の配合成分の他に、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アラビヤゴム、ポリビニルアセテート、ゼラチン、カゼイン、アルギン酸ナトリウムなどの各種補助剤を配合することもできる。本発明の水中防汚剤は必要に応じて、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物以外の「他の公知の防汚剤」をさらに配合することができる。このような他の防汚剤としては、ジメチルジチオカーバメート、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチル-N'-(3,4-ジクロロフェニル)ウレア、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、テトラメチルチウラムジスルフィド、Cu-10%Ni固溶合金、N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン、3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメート、ジヨードメチルパラトリルスルホン、ビスジメチルジチオカルバモイルジメチルエチレンビスジチオカーバメート、トリフェニルボランピリジン塩などが挙げられる。これらの他の防汚剤は、1種または2種以上組み合わせてもよい。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、非重金属系であって環

境毒性が少なく、しかも、水中防汚効果が長く長期間にわたり防汚効果を持続し、ヒドロ虫類、オベリア類などの腔腸動物、フジツボ、ムラサキガイ、カキ、セルプラなどの貝類およびカサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類などの水棲生物の付着に対しても防汚性に優れており、安価に製造可能なトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体およびこれらを含む水中防汚剤を提供することができる。

【0093】さらに本発明の水中防汚剤は、芳香族系溶媒やケトン系の溶媒に溶解するため溶液状の製剤としての取り扱いが可能であり、長期保存にも優れた安定性を有するという効果がある。

【0094】

【実施例】以下、本発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重合体について、実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に、何ら限定されるものではない。

【0095】

【実施例1】4-ビニルピリジン・トリフェニルボランの合成(表1の化合物No.1)

窒素ガスを流して酸素と水分を追い出したグローブボックス内で、トリフェニルボラン2.42g(10ミリモル)をテトラヒドロフランとトルエンの1:1混合溶媒50mlに溶かし、100ml容量の滴下ポートに入れた。

【0096】これとは別に温度計、攪拌機、窒素導入口をつけた200ml容量の四つ口フラスコに、4-ビニルピリジン1.05g(10ミリモル)と上記混合溶媒10mlとを入れ、かきまぜて溶かした。窒素導入口より窒素ガスを流してフラスコ内を窒素ガスで置換した。攪拌しながら滴下ポートより10分間かけて室温でトリフェニルボラン溶液(10ミリモル)を滴下し、同温度で2時間かきまぜて反応させた。反応終了後、有機溶媒を減圧下に留去し、白色固体を得た。

【0097】この白色固体を酢酸エチルとn-ヘキサン1:2の混合溶媒で再結晶させたのち、ろ過、乾燥して、4-ビニルピリジン・トリフェニルボラン3.25g(収率93.7%)を白色固体として得た。この化合物の融点および¹H-NMR化学シフトは次のとおりであった。

融点: 205~208℃

NMR: 5.72 and 6.12(each 1H, d, CH₂=C), 6.73(1H, dd, C=C-H-), 7.12-7.27(15H, m, Ph), 7.43(2H, d, CH=N), 8.47(2H, d, -CH=)

【0098】

【実施例2】(1-ビニルイミダゾール)・トリフェニルボランの合成(表1の化合物No.11)

トリフェニルボラン(10ミリモル)の代わりに、1-ビニルイミダゾール(10ミリモル)を使用し、実施例1と同様に反応させた(収率94.7%)。得られた(1-ビニルイミダゾール)・トリフェニルボランの融点および¹H-NMR化学シフトは次のとおりであった。

【0099】融点 162~165℃

NMR: 5.08 and 5.36(each 1H, d, CH₂=C), 6.78(1H, dd, C=C-H-), 7.05-7.28(15H, m, Ph), 7.12-7.28(2H, m, CH=CH), 7.81(1H, s, CH=N)

10 【0100】

【実施例3】トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系共重合化合物の合成(表2の化合物No.31)

温度計、攪拌機、窒素導入口を備えた50ml容量の四つ口フラスコに、4-ビニルピリジン・トリフェニルボラン6.94g(20ミリモル)とDMF 5mlを入れ窒素導入口より窒素ガスを流してフラスコ内を窒素ガスで置換した。これを攪拌しながら80℃に保持した。メタクリル酸2エチルヘキシルエステル3.96g(20ミリモル)にAIBN(50mg)を溶解した液を窒素気流下、同温度にて10分間で滴下した。滴下終了後、混合物の粘度は急激に高くなり、その後、徐々に低下して最終的に3時間で安定した均質な粘稠液体溶液が得られた。

【0101】得られた共重合体の数平均分子量は1000であった。なお、数平均分子量の値は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法で測定し、標準ポリスチレン検量線によって換算した値で表現したものである。

【0102】

30 【実施例4】水中防汚塗料

実施例1で製造した化合物(表1のNo.1):30重量部、ラロフレックスMP-45(BASF社製の塩化ビニル-ビニルイソブチルエーテル共重合体の商品名)10重量部、ベンガラ6重量部、二酸化亜鉛4重量部、アエロジル#200(日本アエロジル株式会社製の超微粒子状無水シリカの商品名)1重量部、塩素化パラフィン2重量部、ロジン10重量部、キシレン22重量部、メチルイソブチルケトン15重量部の合計100重量部をボールミル中で5時間転動混合することによって分散処理を行い、均質な水中防汚塗料を得た。

【0103】得られた水中防汚塗料について、以下の示す方法によって水中防汚塗料試験を行った。

水中防汚塗料試験

ショッピングプライマーおよびビニルタール系防食塗料を塗布した300×100×3.2mmのサンドブラスト鋼板に、調製した水中防汚塗料を、乾燥膜厚が100μmとなるようエアスプレーで塗装し、試験板とした。

【0104】この試験板を7日間乾燥した後、岡山県玉野市沖に静置浸漬し、水中有害生物およびスライムの付着程度を評価した。なお、水中有害生物とは、ヒドロ

虫、オベリア、フジツボ、ホヤ、セルプラ、ムラサキガイ、カラスガイ、フサコケムシなどの水中有害動物およびアオノリ、アオサなどの水中有害植物を意味する。結果を、表5に示す。

* 植物の付着量は、下記の計算式で算出される有害水中動物植物の付着面積%で示した。

【0106】

【数1】

【0105】なお、表中の有害水中動物および有害水中*

$$\text{付着割合 (\%)} = \frac{\text{付着面積}}{\text{試験塗料の塗布総面積}} \times 100$$

【0107】また、スライムの付着程度は、下表に示す ※【0108】

基準で評価する。

※10 【表3】

評価	スライム付着程度
0	スライムの付着なし
1	スライムの付着微小程度
2	スライムの付着小程度
3	スライムの付着中程度
4	スライムの付着中～多程度
5	スライムの付着多程度

【0109】

★施例4と同様に評価を行った。

【実施例5～12および比較例1】水中防汚塗料

【0110】結果を表5に示す。

実施例4と同様の調製方法に従い、表4に示す組成を示すように各々の配合成分を混合することにより均質な水中防汚塗料を得た。得られた水中防汚塗料について、実★

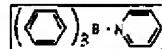
【0111】

【表4】

表4

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1
化合物No.1	30									
化合物No.2		30								
化合物No.8			30							
化合物No.11				30						
化合物No.12					30					
化合物No.31						40				
化合物No.32							40			
化合物No.38								40		
化合物No.41									40	
比較化合物A [*]										30
ラコフレックスMP-45	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ベンガラ	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
二酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
アエロシル#200	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
塩素化パラフィン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ロジン	10	10	10	10	10					10
キシレン	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
メチルイソブチルケト	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

* 1: 比較化合物Aは商品名PK(トリフェニルボランピリジン)であり、下記式によって表される。



【0112】

☆ ☆【表5】

表5

	浸漬12か月		浸漬24か月	
	スライム付着量	水中有害動物付着面積%	スライム付着量	水中有害動物付着面積%
実施例4	0	0	2	5
実施例5	0	0	2	5
実施例6	0	0	2	5
実施例7	0	0	2	5
実施例8	0	0	2	5
実施例9	0	0	2	5
実施例10	0	0	2	5
実施例11	0	0	2	5
実施例12	0	0	2	5
比較例1	3	10	5	50
無処理	5	100	5	100

【0113】

【実施例13～21および比較例2】漁網処理剤

実施例4と同様の調製方法に従い、表6に示す組成を示すように各々の配合成分を混合することにより、実施例13～21の漁網処理剤と比較例2の漁網処理剤を調製した。

【0114】漁網防汚処理剤試験

漁網を、調製した漁網防汚処理剤に十分に浸漬したの *

*ち、この漁網を40×80cmの鉄枠に固定し、1日間乾燥し、試験漁網とした。この試験漁網を岡山県玉野市沖に設置した養殖網の渡し網から懸垂して、水深5mに静置浸漬し、所定の浸漬期間後に付着した水中有害生物の付着割合を目視により評価した。

【0115】結果を表7に示す

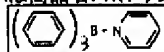
【0116】

【表6】

表6

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例2
化合物No.1	5									
化合物No.2		5								
化合物No.6			5							
化合物No.11				5						
化合物No.12					5					
化合物No.31						10				
化合物No.32							10			
化合物No.36								10		
化合物No.41									10	
比較化合物A ¹										5
ロシン	5	5	5	5	5					5
キシレン	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
アクリル樹脂	5	5	5	5	5	2	2	2	2	5
ポリブテン06N	10	10	10	10	10	8	8	8	8	10
KF-96-100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

* 1: 比較化合物Aは商品名PK(トリフェニルボランピリジン)であり、下記式によって表される。



アクリル樹脂: メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(モル比)=60/40、数平均分子量20000

ポリブテン06N: 日本油脂株式会社製の商品名。

KF-96-100: 信越化学工業株式会社製シリコン樹脂の商品名。

【0117】

※ ※【表7】

表7

	浸漬期間による付着面積(%)					
	1か月	2か月	3か月	4か月	5か月	6か月
実施例13	0	0	0	0	0	0
実施例14	0	0	0	0	0	0
実施例15	0	0	0	0	0	0
実施例16	0	0	0	0	0	0
実施例17	0	0	0	0	0	0
実施例18	0	0	0	0	0	0
実施例19	0	0	0	0	0	0
実施例20	0	0	0	0	0	0
実施例21	0	0	0	0	0	0
比較例2	0	0	10	20	40	50

【0118】上記表5および表7に示されるように、本★50★発明に係るトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合

物、またはトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系
 (共)重合体の何れかが配合された水中防汚剤である水
 中防汚塗料および漁網処理剤では、長期間にわたり、極
 めて優れた防汚活性を有することがわかる。すなわち、
 上記トリアリールボラン-ヘテロ環状アミン化合物、ま
 たはトリアリールボラン-ヘテロ環状アミン系(共)重
 合体の何れかが配合された水中防汚剤はヒドロ虫、オベ
 リアなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキガイ、カキ、
 セルプラなどの貝類、および、カサネカンザシ、ヒトエ
 カンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲 10

多毛類、またはその他の生物の付着に対して優れた防汚
 効果があることがわかる。

【0119】なお、上記本発明の水中防汚剤は、芳香族
 系溶媒、メチルイソブチルケトンなどのケトン系の溶
 媒、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系の溶
 媒、その他酢酸エチルなどのエステル系溶媒に溶解する
 ため、溶液状の製剤として取り扱いが可能でありまた、
 長時間の保存時においても分離などがなく安定であり、
 塗装作業性は極めて良好であった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H011 AD01 BB16 BB19 DA23 DH02
 DH18 DH19
 4H048 AA01 AB99 VA32 VA75 VB10
 4J100 AB02Q AB04Q AC03Q AC04Q
 AG04Q AK31Q AK32Q AL03Q
 AL04Q AL05Q AL09Q AQ08Q
 AQ11P AQ19P AS02Q BA87P
 BC43P CA01 CA04 JA21